

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Evelina Mustapić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Evelina Mustapić

# KARAKTERIZACIJA POLIAMIDNIH REVERZNO OSMOTSKIH MEMBRANA

## ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Davor Dolar,

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Davor Dolar

izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, srpanj 2015.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,  
Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine 2014./2015.*

*Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Davoru Dolaru na korisnim savjetima te na vremenu koje mi je posvetio tijekom ovog rada. Također zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Jeleni Macan, prof. dr. sc. Mireli Leskovic, doc. dr. sc. Aniti Tarbuk i dr. sc. Suzani Šegotu na pomoći prilikom izrade rada. Hvala Kristini Vertuš kao i svima koji su na bilo koji način pomogli u izradi rada.*

*Hvala mojim roditeljima i sestrama, na njihovoj podršci kroz cijelo vrijeme studiranja.*

*Veliko hvala Matiji što mi je bio oslonac kada je bilo najpotrebnije.*

*Hvala svim mojim kolegama i prijateljima na dobrom društvu zbog kojeg je studiranje bilo lakše i zabavnije.*

## Sažetak

Porastom svjetske populacije te razvojem industrije javlja se potražnja za čistom, pitkom vodom. Budući da je rast broja stanovnika doveo do nestašice resursa pitke vode što je rezultiralo većom njezinom cijenom, poboljšanje učinkovitosti troškova obrade vode je postao glavni izazov za budućnost. Prema nekim procjenama na zemlji ima oko  $1.4 \cdot 10^9$  km<sup>3</sup> vode, od čega 97 % otpada na morsku vodu. Upravo taj resurs se danas koristi u membranskim procesima za desalinizaciju vode te je ključan za daljni razvoj i napredak membranske tehnologije. Uvođenjem membranskih procesa ostvaren je najveći napredak u dobivanju pitke vode.

Cilj ovog istraživanja je karakterizacija površinski aktivnog sloja pet komercijalno raspoloživih poliamidnih reverzno osmotskih (RO) membrana jer membrane imaju ključnu ulogu u membranskim procesima te određuju tehnološku i ekonomsku efikasnost tih procesa. Poboljšanje membrana može uvelike utjecati na sam rad procesa, upravo o izboru materijala i karakterizaciji membrana ovisi koji će se membranski procesi koristiti za tretman vode.

Rezultati karakterizacije ispitivanih RO membrana potvrdili su da je riječ o tipičnim RO membranama. Prvo, dobivene su male razlike između uklanjanja NaCl i CaCl<sub>2</sub> za sve membrane. Parametri hrapavosti ( $R_a > 38$  nm i  $R_q > 49$  nm) pokazuju velike vrijednosti što govori o velikoj hrapavosti površinski aktivnog sloja membrana. Dobiveni rezultati potvrđeni su i pretražnom elektronskom mikroskopskom analizom (SEM). Naboj membrane, definiran zeta potencijalom, pokazuje da su membrane jače negativnije nabijene s povećanjem pH vrijednosti. Ramanova i FTIR strukturna analiza također je pokazala tipična svojstva RO membrana.

**Ključne riječi:** reverzna osmoza, membrane, karakterizacija, površinski aktivni sloj, poliamid

## Characterization of polyamide reverse osmosis membranes

### Abstract

With an increasing world population and the development of industry, there is more of a demand for clean drinking water. Since population growth has led to a shortage of drinking water resources resulting in its greater cost, improved efficiency in the cost of processing water has become a major challenge for the future. According to some estimates, the Earth has about  $1.4 \cdot 10^9 \text{ km}^3$  of water, of which 97% is sea water. This resource is now used in membrane processes for the desalination of water and is essential for the further development and advancement of membrane technology. The introduction of membrane processes achieved the greatest progress in obtaining drinking water.

The aim of this study is characterization of the active layer (skin) of five commercially available polyamide reverse osmosis (RO) membranes because the membrane play a crucial role in membrane processes and determine the technological and economic efficiency of these processes. Improving membrane can greatly affect performance of the process, including both the choice of materials and characterization of membranes.

Results of characterization of used RO membranes have confirmed that these are typical RO membranes. First, small differences between the removal of NaCl and  $\text{CaCl}_2$  for all membranes were obtained. High values of roughness ( $R_a > 38 \text{ nm}$  i  $R_q > 49 \text{ nm}$ ) indicated high roughness of the skin. The results have been confirmed by SEM analysis. The charge of the membrane, defined by the zeta potential, showed that it becomes more negatively charged with increasing pH. Raman and FTIR structural analysis also showed characteristics typical for RO membranes.

**Keywords:** reverse osmosis, membranes, characterization, skin, polyamide

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Tlačne membranske operacije .....	2
2.1.1. Reverzna osmoza .....	3
2.2. Membrane .....	4
2.2.1. Karakterizacija membrana .....	4
2.2.1.1. Kemijska struktura membrana .....	6
2.2.1.2. Hidrofilnost membrana .....	6
2.2.1.3. Morfološki parametri membrana.....	7
2.3. Karakterizacija reverzno osmotskih membrana.....	7
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	9
3.1. Materijali .....	9
3.1.1. Membrane .....	9
3.2. Priprema membrana za karakterizaciju .....	10
3.3. Uređaji za mjerenje.....	9
3.3.1. Laboratorijski RO uređaj .....	10
3.3.2. Ostali uređaji za mjerenje .....	11
3.3.2.1. Goniometar.....	11
3.3.2.2. Pretražni elektronski mikroskop visoke energije zračenja .....	11
3.3.2.3. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala .....	11
3.3.2.4. Elektrokinetički analizator .....	11
3.3.2.5. Mikroskopija atomske sile .....	12
3.3.2.6. Ramanova spektroskopija .....	12
3.4. Postupak i uvjeti rada na laboratorijskom RO uređaju.....	13
3.4.1. Mjerenje protoka vode .....	13
3.4.2. Ispitivanje membrana anorganskim solima.....	13
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	14
4.1. Karakterizacija membrana .....	14
4.1.1. Karakterizacija protoka permeata .....	14
4.1.2. Karakterizacija hrapavosti površine.....	14
4.1.3. Karakterizacija naboja membranske površine .....	17
4.1.4. Karakterizacija membranske strukture.....	19
4.1.5. Karakterizacija hidrofobnosti membranske površine .....	22
4.1.6. Karakterizacija membrana nakon ispitivanja anorganskim solima.....	24
5. ZAKLJUČAK .....	25
6. POPIS SIMBOLA .....	26
7. LITERATURA.....	27
8. ŽIVOTOPIS .....	29

## 1. UVOD

Tlačni membranski procesi primjenjuju se sve više za procese separacije i frakcioniranje organskih i anorganskih tvari iz vodenih otopina [1]. Membranska tehnologija je danas u procvatu te se uglavnom koristi za desalinaciju morske vode za potrebe naselja i gradova, ali sve više se koristi u biotehnologiji te tretmanima vode u medicinske i farmaceutske svrhe. Princip procesa je jednostavan. Osnovna komponenta u procesu je polupropusna membrana na čijoj se površini dešavaju sve promjene. Pod djelovanjem tlaka, kao pokretačke sile, kroz nju prolazi produkt (permeat), čista voda, a koncentrirane komponente smjesa (retentat) ostaju. Kvaliteta membrana je vrlo bitan faktor jer upravo o njoj te o radnom tlaku postrojenja ovisi stupanj pročišćavanja vode, kapacitet, ekonomičnost i namjena postrojenja.

Svrha rada je bila karakterizacija membrana jer membrane svojim karakteristikama i ponašanjem tokom separacijskih procesa utječu na sam rezultat ispitivanja. Membrane se značajno razlikuju po svojoj strukturi, a time i funkcionalnosti što utječe na svojstva prijenosa tvari. Naime, i mala promjena u karakteristikama membrana može promijeniti strukturu, a time drastično utjecati na izvedbu procesa. Stoga je karakterizacija membrana vrlo važan dio membranskog istraživanja i razvoja jer dizajn membranskih procesa i sustava ovisi upravo o pouzdanim podacima koji se odnose na membranska svojstva, kao što su poroznost, odnosno raspodjela veličina pora te ovisnost protoka o tlaku [1].

U radu je korišteno pet komercijalnih reverzno osmotskih (RO) membrana od renomiranih svjetskih proizvođača, UTC-72U, UTC-70 HA, BW30, XLE, SW30HR. Iako proizvođači membrana daju vrlo jasan i jednostavan pregled informacija vezanih uz osnovne karakteristike samih membrana, te upute nisu uvijek dovoljne da bi mogli predvidjeti procese separacije. Drugim riječima, postavlja se pitanje koja informacija će koristiti za predviđanje rada membrane, na korist sustavu, za određenu primjenu.

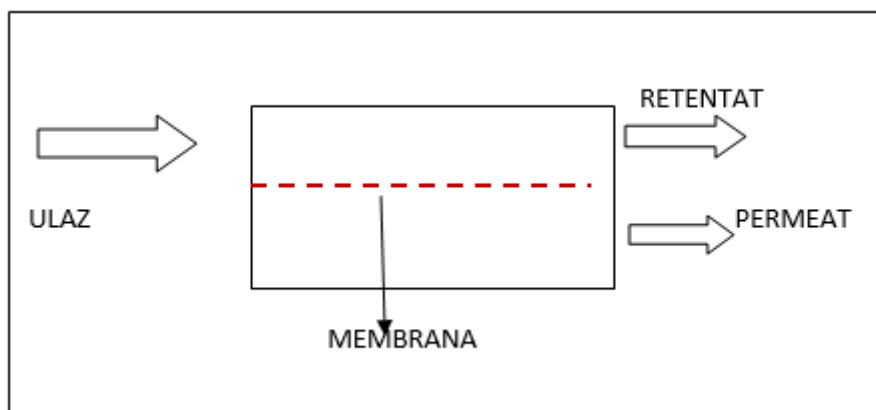


## 2. OPĆI DIO

Osnovna klasifikacija membranskih procesa postavlja se prema pokretačkoj sili. Pokretačka sila može biti razlika tlakova ( $\Delta p$ ), temperature ( $\Delta T$ ), koncentracije ( $\Delta c$ ) ili električnog potencijala ( $\Delta E$ ). U ovom radu koristile su se tlačne membranske operacije, točnije reverzna osmoza.

### 2.1. Tlačne membranske operacije

Tlačne membranske operacije mogu se definirati kao postupci koji pomoću membrane ulaznu struju (pojnu kapljevину) dijele na dvije struje: permeat i retentat (koncentrat, koncentrirana otopina) kao što je prikazano na slici 1. [1,2]



**Slika 1.** Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa

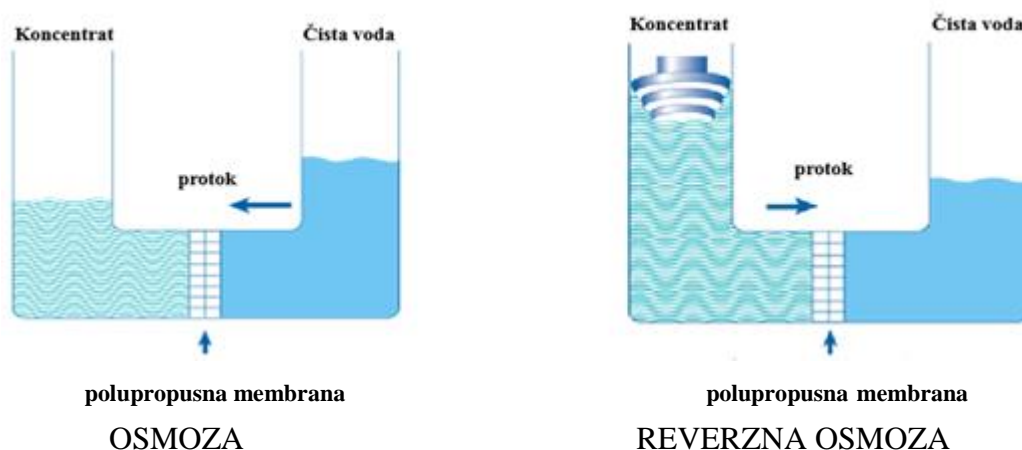
Permeat predstavlja dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu, najčešće čistu vodu, a retentat predstavlja dio ulazne struje koji je membrana zadržala. Posebna separacija se postiže uporabom membrane s mogućnošću lakšeg prenošenja jedne komponente od druge. Drugim riječima, membrana je propusna za pojedine komponente više nego za ostale zbog razlika u fizikalno-kemijskim svojstvima između membrane i komponenata koje su transportirane kroz membranu uz odgovarajuću pokretačku silu. Pokretačka sila preko membrane uzrokuje strujanje permeata iz pojne kapljevine prema propusnoj strani membrane. Kod tlačnih membranskih operacija pokretačka sila je razlika tlakova. Industrijski se kao tlačni membranski procesi koriste mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i RO [1-3].

Kod navedenih tlačnih membranskih separacijskih operacija osnovna razlika je sama membrana, odnosno njena struktura i materijal koji utječu na dva važna parametra,

selektivnost i fluks, koji određuju učinkovitost membrane. Što je membrana gušća, time pruža veći hidrodinamički otpor. Drugim riječima, potrebne su veće pokretačke sile da bi došlo do razdvajanja komponenti u sustavu. Idući od mikrofiltracije do reverzne osmoze, veličina čestica koje se zadržavaju smanjuje se, čime se smanjuje i fluks produkta kako raste otpor.

### 2.1.1. Reverzna osmoza

Osmoza je prirodan proces, a omogućava ga polupropusna membrana. Kroz membranu prolazi samo otapalo-voda, a nepropusna je za otopljenu tvar. Otapalo, zbog razlike u kemijskom potencijalu, prelazi iz otopine manje koncentracije u otopinu veće koncentracije do uspostavljanja ravnoteže. Ravnoteža se uspostavlja kada je razlika hidrostatskog tlaka s obje strane membrane jednaka osmotskom tlaku. Reverzna osmoza je obrnuta osmoza gdje otapalo prolazi u suprotnom smjeru, iz otopine veće koncentracije u otopinu manje koncentracije, zahvaljujući djelovanju tlaka, a u cilju dobivanja čiste vode [2]. Razlika između osmoze i reverzne osmoze prikazana je na slici 2.

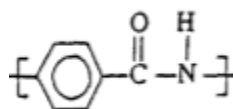


**Slika 2.** Shematski prikaz procesa osmoze i reverzne osmoze

Osnovni uvjet separacije reverznom osmozom je primjena tlaka većeg od osmotskog tlaka. Prosječne vrijednosti tlakova koji se koriste kreću se u području od 10 do 80 bara. Reverzna osmoza kao jedan od tlačnih membranskih procesa slovi kao najekonomičniji proces desalinizacije. Igra ključnu ulogu u pročišćavanju voda, naročito za desalinaciju bočate, a posebno morske vode čime se dobiva pitka voda [4].

## 2.2. Membrane

Membrana je glavni dio svakog membranskog procesa i definira se kao tanki film koji dijeli dvije faze i djeluje kao aktivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza. Ova definicija se odnosi na polupropusne membrane i podrazumijeva se da postoji razlika kemijskog potencijala s obje strane membrane. Membrana je funkcionalan materijal i do separacije dolazi jer ima sposobnost da prenese jednu komponentu pojne smjese lakše nego ostale komponente. Glavna stavka membrane je selektivnost i produktivnost, međutim ona mora imati i dobru mehaničku, kemijsku i biološku otpornost te dugotrajnu primjenu [1]. Permselektivne membrane klasificiraju se s obzirom na mehanizam separacije, kemijsku prirodu i fizikalnu morfologiju [1]. S obzirom na kemijsku prirodu, membrane se dijele na organske (polimerne) i anorganske. U radu su se koristile aromatske poliamidne membrane, prikazane na slici 3., koje spadaju pod organske polimere.



**Slika 3.** Kemijska struktura aromatskog polimera, poliamida

S obzirom na morfologiju, membrane se dijele na anizotropne i izotropne. Osnovna razlika između membrana je u poroznosti. Mehanizmi separacije ovise o specifičnim svojstvima komponenata koje treba ukloniti ili zadržati pomoću membrane, a dijele se na efekt prosijavanja, mehanizam otapanja/difuzije i elektrokemijski učinak (elektrokemijsko privlačenje/odbijanje).

### 2.2.1. Karakterizacija membrana

Membranski procesi pokrivaju širok raspon separacijskih problema koristeći specificirane membrane za određenu vrstu problema. Membranska karakterizacija je nužna za povezivanje strukturnih svojstava, kao što su veličina pora, slobodni volumen sa svojim membranskim separacijama. Prema tome, membrane se svrstavaju u dvije glavne skupine, porozne i neporozne membrane. Pojam poroznosti odnosi se na mikrofiltracijske i ultrafiltracijske membrane pri čemu su makropore > 50 nm, mezopore su između 2 nm i 50 nm, dok je veličina mikropora manja od 2 nm [4].

Membrane se mogu razlikovati preko nekoliko parametara: morfologije, kemijskog sastava, mehanizma zadržavanja, naboja, upotrebe i dr., a metode karakterizacije se mogu podijeliti u tri grupe: [3]

- radni parametri
- morfološki parametri
- naboj

Karakteristike tih metoda prikazane su u tablici 1.

**Tablica 1.** Karakterizacijske metode za membrane i njihove karakteristike

METODA		KARAKTERISTIKE
Radni parametri	Mjerenje zadržavanja s nabijenim molekulama	Naboj površine, veličina pora
	Mjerenje zadržavanja s nenabijenim molekulama	Sita, veličina pora
	Mjerenje protoka vode: koeficijent permeabilnosti	Otpornost membrane
	Mjerenje protoka otopina: koeficijent permeabilnosti	Otpornost membrane
Morfološki parametri	Plinska adsorpcija/desorpcija	Veličina pora/poroznost
	Mikroskopske metode: mikroskop atomskih sila (AFM),	Hrapavost površine, veličina pora
	Elektronski pretražni mikroskop (SEM),	
	Spektroskopske metode: ATR-FTIR, ESR-NMR, XPS (ESCA),	Kemijska struktura
	Ramanova spektroskopija	
	Kontaktni kut: Metoda kapi, Metoda zračne kapi	Hidrofobnost
Naboj	Elektrokinetička mjerenja	Zeta potencijal, naboj površine
	Titracija	Kapacitet izmjene iona/ukupni naboj
	Impedancijska spektroskopija	Vodljivost iona

### 2.2.1.1. Kemijska struktura membrana

Informacije o kemijskoj strukturi površine membrane, hidrofilnosti i naboju potrebne su za bolje razumijevanje stabilnosti membrane pri različitim uvjetima. Znanje o površini membrane pomaže i u određivanju mehanizma onečišćenja i optimizaciji postupaka čišćenja. Proizvođači membrana obično daju informacije o najčešće korištenim materijalima pri izradi membrana, dok analitičke metode daju ključne podatke o orijentaciji polimernih lanaca, kristaličnosti, koji se dodaci koriste u proizvodnji membrane. Analitičke metode koje se općenito koriste u ispitivanjima kemijske strukture membrana su infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR), Ramanova spektroskopija, energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS), masena spektroskopija sekundarnih iona (SIMS), spektroskopija Augerovih elektrona (AES), spektroskopija fotoelektrona (XPS) i dr. Načela rada tih metoda se razlikuju, a time se rezultati različitih metoda međusobno nadopunjuju. Najprikladnije metode za analizu površinski aktivnog sloja („*skin*“) membrane su XPS, AES i SIMS, dok se s FTIR-om, Ramanom i EDS-om mogu dobiti informacije o sva tri sloja kompozitne membrane [4]:

- površinski aktivnom sloju,
- mikroporoznom polisulfonskom sloju i
- poliesterskom tkanju.

Membrane se često koriste u mokrom stanju, stoga membrane također treba karakterizirati i u mokrim uvjetima. Međutim, u većini navedenih metoda uzorci koji se analiziraju moraju biti u suhom stanju, bilo zbog toga što voda stvara snažne interakcije s drugim spojevima koje obuhvaća membrana ili zato što uzorci moraju biti stabilni u uvjetima vakuuma. Prema tome, veliku prednost ima Ramanova spektroskopija koja ima mogućnost analiziranja uzoraka u mokrom stanju.

### 2.2.1.2. Hidrofilnost membrana

Hidrofilnost membrana je ključni čimbenik koji utječe na učinkovitost membrana kada se iz vodene otopine izdvajaju organske molekule, na primjer u filtraciji procesnih voda proizvodnje hrane, u odvajanju disperzija, u membranskim procesima destilacije, u filtraciji otpadnih voda. Stoga je određivanje membranske hidrofilnosti važan dio površinske karakterizacije membrane [1,4]. Najčešća metoda koja se koristi u određivanju hidrofilnosti je

mjerenje kontaktnog kuta. Kontaktni kut je mjera kojom se opisuje kvaliteta kvašenja površine neke čvrste faze. Uglavnom se uzima da je površina hidrofilna ako je kontaktni kut manji od  $90^\circ$  (kapljica se proteže duž površine membrane i dodirni kut je mali), a kod hidrofobnih površina kontaktni kut je veći od  $90^\circ$  [3]. Međutim, Akin i Ternelli (2011) [5] i Simon i sur. (2013) [6] smatraju da je membrana relativno hidrofobna kada je kontaktni kut veći od  $60^\circ$  (navedene vrijednosti dobivene su za NF270 membranu). Osim određivanja hidrofilnosti membrana, mjerenje kontaktnog kuta koristi se i u određivanju površinske energije membrane. [4].

### **2.2.1.3. Morfološki parametri membrana**

Strukturne značajke membrana jako variraju ovisno o njihovoj konačnoj funkciji. Dakle, morfološki parametri mogu klasificirati membrane na razne načine. Na primjer, membrane se mogu svrstati u porozne i neporozne membrane, a porozne membrane se mogu dalje grupirati u podklase na temelju veličina pora [1,3,4]. Nekoliko metoda se može koristiti za karakterizaciju morfoloških parametara poroznih membrana, kao što je adsorpcija-desorpcija plina (BET), mjerenje propusnosti. Ove metode se uglavnom koriste za opisivanje mikrofiltracijskih i ultrafiltracijskih membrana. Osim ovih metoda, također su primjenjivi i mikroskopijski postupci koji karakteriziraju i porozne i neporozne membrane. Optička mikroskopija, AFM, transmisijaska elektronska mikroskopija (TEM) i SEM mogu služiti i za određivanje elementarnog sastava membrana te u ispitivanju sila koje utječu na interakciju između površine membrane i koloida [4].

### **2.3. Karakterizacija reverzno osmotskih membrana**

Reverzna osmoza se koristi kada treba od otapala separirati niskomolekularne tvari kao što su anorganske soli ili male organske molekule kao što su šećeri, glukoza i saharoza. Reverzna osmoza je vrlo slična procesu nanofiltracije, ali se razlikuju u veličini pora, primjenjenom radnom tlaku, veličini otopljene tvari koju treba separirati iz otapala. Pema tome, pri reverznoj osmozi potrebne su gušće membrane koje pružaju puno veći hidrodinamički otpor. Zbog većeg otpora, potrebni su i viši tlakovi kako bi iste količine otapala prošle kroz membranu. Tlakovi koji se koriste pri reverznoj osmozi kreću se u rasponu od 10 do 80 bara. Kod morske vode se koristi tlak 40 – 80 bara, a kod bočate 15 – 25 bara [1].

Membrane su visoke selektivnosti, a osim membranske selektivnosti važan je i membranski fluks prema različitim vrstama otopljenih tvari. Membranski fluks se može poboljšati smanjenjem debljine membrane i zbog toga je većina reverzno osmotskih membrana asimetrične strukture s tankim gustim gornjim slojem, poduprtim poroznim podslojem, a otpor prijenosu tvari određen je uglavnom gornjim aktivnim slojem. Druga vrsta struktura membrana su kompozitne membrane. Karakteristične su po tome što im je gornji aktivni, tj. selektivni sloj građen od jedne vrste materijala (polimera), a donji porozni od drugog polimera, a svaki se sloj može zasebno optimizirati. Osim samih struktura membrana, vrlo su bitni i materijali, a najprimjenjiviji materijal za izradu membrana je celulozni triacetat i poliamid. Membrane korištene u ovom radu građene su od poliamida koji se rabe u širem području pH, od 2 do 11, ali im je najveći nedostatak osjetljivost na najmanje tragove slobodnog klora, koji izaziva degradaciju amidne grupe [1,3,4].

Tang i sur. (2009) [7] predstavili su detaljnu karakterizaciju RO membrana koristeći FTIR spektroskopiju. Na rasponu valnih brojeva  $800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  uočeni su karakteristični maksimumi za aromatske poliamide te vrpca deformacije para-supstituiranih fenolnih grupa, što se pripisuje polisulfonskom podsloju.

Oguz i sur. (2011) [5] otkrili su da relativno hidrofobne poliamidne membrane posjeduju slabiji, odnosno niži fluks tijekom separacija, ali mogu primiti različita otapala za različite primjene separacije.

Hurwitz i sur. (2010) [8] otkrili su da se kontakti kutovi komercijalne XLE RO membrane smanjuju od  $68,9$  do  $56,5^\circ$  kako se povećava koncentracija NaCl od 0 do 1000 ppm što implicira da se njegova hidrofilnost postupno povećava.

Košutić i sur. (2007) [9] istražili su da je za XLE RO membranu veličina pora  $\approx 0,6 \text{ nm}$  te su u svojim ispitivanjima pokazali da je puno veće zadržavanje soli za RO membrane u usporedbi s NF membranama.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Membrane

U ovom radu ispitano je pet poliamidnih RO membrana dobavljenih od proizvođača Toray (Japan) i Dow-Filmtec (SAD). Reverzno osmotske membrane na bazi poliamida korištene u ovom radu su UTC-72 U, UTC-70 HA, BW30, XLE i SW30HR. U tablici 2. prikazane su karakteristike membrana definirane od proizvođača.

**Tablica 2.** Svojstva ispitivanih membrana

<b>SVOJSTVO</b>	<b>UTC-72 U<sup>a</sup></b>	<b>UTC-70 HA<sup>a</sup></b>	<b>BW30</b>	<b>XLE</b>	<b>SW30HR</b>
KEMIJSKA STRUKTURA	poliamidni tanki sloj	poliamidni tanki sloj	poliamidni tanki sloj	poliamidni tanki sloj	poliamidni tanki sloj
MAKSIMALNI RADNI TLAK, $p$ (bar)	n.d.	n.d.	41	41	69
MAKSIMALNA RADNA TEMPERATURA, $\tau$ (°C)	45	45	45	45	45
MAKSIMALNI PAD TLAKA, $p$ (bar)	1	1	1	0,9	1
DOZVOLJENA PH VRIJEDNOST	2 – 11	2 – 11	2 – 11	2 – 11	2 – 11
PROTOK m <sup>3</sup> /bar	0,0175	0,01487	0,00559	0,0145- 0,0180	0,00123- 0,001646

a- Toray je ukinuo proizvodnju UTC-72 U i UTC-70 HA RO membrana te su zamijenjene novim 73 HA i 73 U RO membranama te se navedena svojstva odnose na njih.

n.d. –nije dostupno

#### 3.2. Priprema membrana za karakterizaciju

Priprema membrana za karakterizaciju provedena je na sljedeći način:

1. Nakon postavljanja u reverzno osmotske jedinice membrane su oprane s približno 30 L vode, bez tlaka, kako bi se uklonio konzervans s membrana.

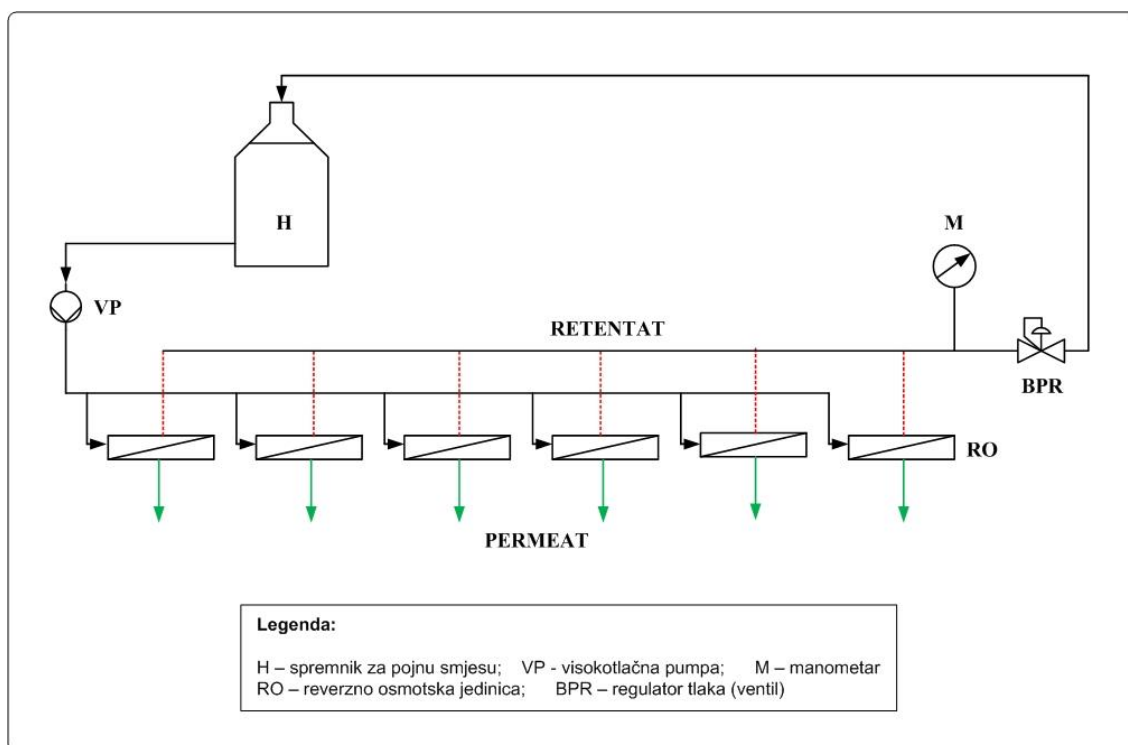


2. Nakon pranja, podvrgnuti su tlačnoj obradi u trajanju od 3 sata,  $p = 20$  bar. Svaki pol sata praćen je protok vode uzimanjem i vaganjem uzoraka permeata na analitičkoj vagi KERN ALS 220-4 (Njemačka) u svrhu praćenja stabilizacije protoka membrana.
3. Uzorci membrana nakon tlačne obrade sušeni su u sušioniku na  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  oko 15 h.
4. Osušeni uzorci membrana nakon tlačne obrade podvrgnuti su određivanju hrapavosti površine (AFM), naboja (zeta potencijal), hidrofobnosti (kontaktni kut), analizi kemijskog sastava površine (FTIR i Raman).

### 3.3. Uređaji za mjerenje

#### 3.3.1. Laboratorijski RO uređaj

Uređaj korišten u ovom radu zasniva se na principu filter preše u kojem je paralelno spojeno šest reverzno osmotskih jedinica. Ravne membrane smještene su i pričvršćene unutar okvira od nehrđajućeg čelika u kojem se kontinuirano uvodi pojna smjesa koja se iz spremnika potiskuje visokotlačnom pumpom aksijalno preko površine membrane uz stalni prolaz permeata (gotovo čiste vode) kroz membrane. Reverzno osmotski uređaj sa svojim sastavnim dijelovima prikazan je na slici 4.



**Slika 4.** Shema laboratorijskog reverzno osmotskog uređaja

### 3.3.2. Ostali uređaji za mjerenje

#### 3.3.2.1. Goniometar

Hidrofobnost/hidrofilnost površine odabranih membrana mjerena je goniometrom DanaPhysics OCA 20 (Njemačka). Kontaktni kut je mjeran u vremenu od 5 min ( $t = 0, 30, 60, 120, 180, 240$  i  $300$  s) i korištena je metoda kapi uz sljedeće uvjete: volumen kapljice vode bio je  $2 \mu\text{m}$  i  $t = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Za svaku membranu napravljeno je 10 mjerenja. Za izračunavanje slobodne energije površine membrane iz kontaktnog kuta korištena je Young-Dupréova jednačba:

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{SL} + \gamma_{LG}}{\gamma_{SG}} \quad [1]$$

gdje je  $\gamma_{SG}$  - međufazna energija između membrane i zraka,

$\gamma_{SL}$  - međufazna energija između kapljice vode i membrane,

$\gamma_{LG}$  - međufazna energija između kapljice vode i zraka i

$\theta_c$  - ravnotežni kontaktni kut.

#### 3.3.2.2. Pretražni elektronski mikroskop

Morfologija površine, tj. karakterizacija površine membrane provedena je mikroskopom Tescan Vega III Easyprobe (Češka). Uzorci membrana napareni su zlatom i paladijem. Snimljeni su uzorci na povećanju  $10\,000\times$ .

#### 3.3.2.3. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

FTIR uređaj korišten u ovom radu Vertex 70 (Bruker Corporation, globalna kompanija) opremljen je s MIR (eng. *Middle-InfraRed*) izvorom svjetla koji emitira zraku svjetlosti u srednjem infracrvenom području od  $370$  do  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Prije snimanja FTIR spektra uzoraka površine membrane ( $\approx 0,5 \times 0,5 \text{ cm}$ ) snimao se pozadinski spektar, tj. snimao se zrak kako bi se izbjegle pogreške u mjerenju. FTIR spektri snimani su u području  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.3.2.4. Elektrokinetički analizator

Naboj membranske površine, tj. zeta potencijal određivan je mjerenjem potencijala strujanja pomoću elektrokinetičkog analizatora Anton Paar EKA, (Austrija) u rasponu od  $0$  do

2000 mV. Uzorci membrana smješteni su u ćeliju (na razmak od 5 mm) jedan nasuprot drugom, tako da je poliamidna površina izložena elektrolitu kalcijevom kloridu, KCl ( $c = 0,01$  mol/L). pH elektrolita automatski se podešava pomoću titrivala HCl (0,1 mol/L) u rasponu od 0 do 14. Izračun zeta potencijala uzorka bazirao se na Helmholtz-Schmouwsky jednadžbi:

$$\xi = \frac{I_p \eta L}{\varepsilon \varepsilon_0 Q \Delta p} \quad [2]$$

gdje je:  $\xi$ -zeta potencijal (mV),

$I_p$ -strujni tok (mA),

$\eta$ -dinamička viskoznost otopine elektrolita (Pa s),

$L$ -kapilarna dužina (m),

$\varepsilon$ -dielektrična konstanta,

$\varepsilon_0$ -permeabilnost vakuma ( $8,853 \cdot 10^{-12}$  F/m),

$Q$ -presjek kapilara ( $m^2$ ) i

$\Delta p$ -razlika tlakova između ulaza i izlaza kapilara (Pa).

### 3.3.2.5. Mikroskopija atomskih sila

Topografija membrana određivana je mikroskopijom atomskih sila, AFM na Institutu Ruđer Bošković (Zavod za istraživanje mora i okoliša, Zagreb). Multimodalni AFM s Nanoscope IIIa kontrolerom (Veeco Instruments Santa Barbara, CA, SAD) korišten je za mjerenje topografije membranske površine  $10 \mu m \times 10 \mu m$  pri atmosferskim uvjetima. Za svaki uzorak napravljena su tri mjerenja.

### 3.3.2.6. Ramanova spektroskopija

Ramanovi spektri snimljeni su pomoću Ramanovog disperzivnog spektrometra Senterra tvrtke Bruker u Centru za forenzička ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“, Zagreb, u konfiguraciji s mikroskopom Olympus s objektivima za povećanje 20, 50 i 100x. Kao izvor zračenja za pobudu uzoraka korišten je diodni laser (AlGaAs) valne duljine 785 nm. Za detekciju raspršenog zračenja korišten je CCD uređaj (eng. *Charge-Coupled Device*) hlađen Peltierovim elementom. Svi uzorci snimani su pri istim uvjetima: laserne valne duljine 785 nm, snage 50 mW, rešetka 400a,  $102-3781 \text{ cm}^{-1}$ , povećanje 20x, spektralno područje  $2000-200 \text{ cm}^{-1}$ , razlučivanje  $9-15 \text{ cm}^{-1}$  i vrijeme integracije 2 s. Programskim

paketom OPUS 7.0 svim Ramanovim spektrima korigirana je bazna linija (eng. *Concave Rubberband Correction*, CRC) i automatski određeni valni brojevi vrpci (eng. *peak picking*).

### 3.4. Postupak i uvjeti rada na laboratorijskom RO uređaju

Prije provedbe separacijskih metoda membrane su izrezane na odgovarajuće dimenzije ( $A = 11,0 \text{ cm}^2$ ) i smještene u membranske jedinice. Za ispitivanje radnih i morfoloških karakteristika membrane su tlačno obrađene ( $p = 20 \text{ bara}$ ) s vodom tijekom 3 h. Uzorci membrana sušeni su oko 15 h pri  $40 \text{ °C}$  u sušioniku.

#### 3.4.1. Mjerenje protoka vode

Određivanje protoka čiste vode za svaku membranu je najjednostavnija eksperimentalna karakterizacija. Određivao se protok vode na laboratorijskom RO uređaju svakih pola sata pri tlaku od 20 bara. Mjerenje je trajalo ukupno 3 sata, dakle 7 mjerenja. Protok svake membrane u ovisnosti o tlaku prikazan je u tablici 3.

#### 3.4.2. Ispitivanje membrana anorganskim solima

Provedena je karakterizacija membrana s anorganskim solima natrijevim kloridom (NaCl) i kalcijevim kloridom ( $\text{CaCl}_2$ ) u trajanju od 1 sat. Membrane su prethodno isprane vodom pod tlakom od 15 bara u trajanju pola sata. Pripremljene otopine NaCl i  $\text{CaCl}_2$  (1000 ppm) kontinuirano se uvode putem spremnika za pojnu smjesu. Za navedene anorganske soli izmjereni su protoci i koncentracije permeata i ulaznih otopina te izračunat koeficijent zadržavanja ( $R_f$ ). Koeficijent zadržavanja ili retencije računa se prema navedenoj jednadžbi:

$$R_f = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (3)$$

gdje je  $c_f$  koncentracija tvari u pojnoj smjesi, a  $c_p$  koncentracija tvari u permeatu. S obzirom da je  $R_f$  bezdimenzijski parametar, njegova vrijednost će biti  $\leq 1$ , tj.  $\leq 100 \%$  i ne ovisi o jedinici kojom je koncentracija tvari u otopini izražena. Potrebne koncentracije određivane su konduktometrijski pomoću konduktometra Schott Instruments Lab 960 (Njemačka).

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Karakterizacija membrana

U ovom radu ispitivana je karakterizacija poliamidnih RO membrana gdje su okarakterizirani bitni parametri koji utječu na učinkovitost membrana, kao što su porozne strukture, hidrofobnost-hidrofilnost, naboj te hrapavost površine.

#### 4.1.1. Karakterizacija protoka permeata

U tablici 3. prikazani su rezultati dobivenih protoka ispitivanih membrana pri tlačnoj obradi. Najveći protok ima XLE membrana ( $192,45 \pm 7,01 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) dok je najmanji kod SW30HR membrane ( $16,33 \pm 2,01 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ).

**Tablica 3.** Prikaz protoka ispitivanih membrana

	MEMBRANE				
	UTC-72 U	UTC-70 HA	BW30	XLE	SW30HR
Protok vode ( $\text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) $\pm \text{S.D.}$	$58,40 \pm 1,38$	$142,69 \pm 4,95$	$82,02 \pm 0,36$	$192,45 \pm 7,01$	$16,33 \pm 2,01$

Membrane BW30 i SW30HR su od istog proizvođača, međutim BW30 membrana se koristi za bočate vode i ima puno veći protok od SW30HR membrane pri istom tlaku koja se koristi za morsku vodu što ukazuje da je potreban puno veći tlak kod SW30HR membrane.

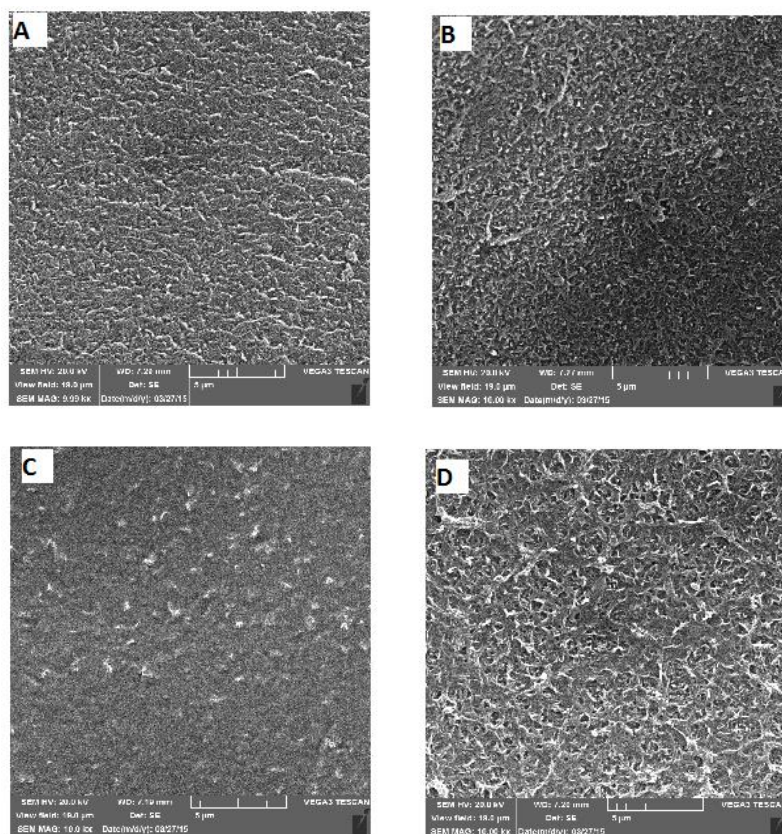
#### 4.1.2. Karakterizacija hrapavosti površine

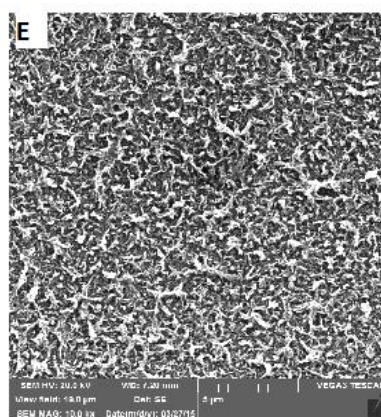
SEM i AFM pružaju vizualnu i kvantitativnu karakterizaciju morfoloških parametara membranske površine RO membrana. Na slikama 5. i 6. prikazane su SEM i AFM fotografije tlačno obrađenih membrana gdje se može primijetiti da SW30HR ima najhrapaviju površinu, a BW30 najgladju. U tablici 4. prikazani su parametri hrapavosti površine: prosjek hrapavosti,  $R_a$  (eng. *roughness average*) i kvadrat hrapavosti,  $R_q$  (eng. *root mean squared*) dobiveni AFM metodom. Za ispitivane membrane  $R_a$  se kreće između 38,0 i 65,4 nm, a  $R_q$  između 49,0 i 83,2 nm, pri čemu se minimalne vrijednosti odnose na BW30 membranu, a maksimalne na SW30HR membranu što potvrđuje prije navedenu konstataciju vezanu uz rezultate dobivene SEM analizom.

Tang i sur. (2009) [7] koristili su AFM metodu za određivanje kvadrata hrapavosti čije vrijednosti iznose za XLE membranu  $142,8 \pm 9,6 \text{ nm}$ , dok su za SW30HR  $54,4 \pm 9,1 \text{ nm}$  i

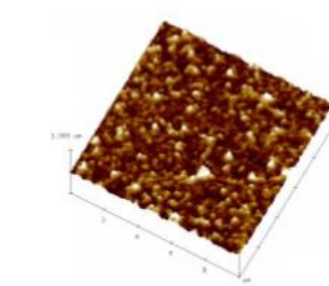
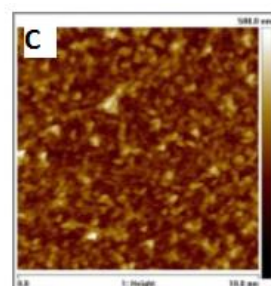
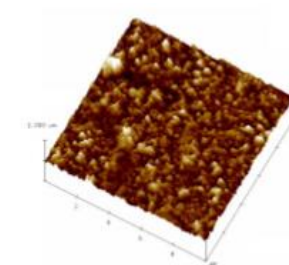
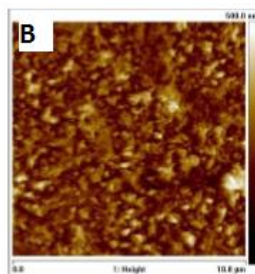
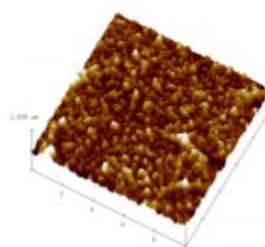
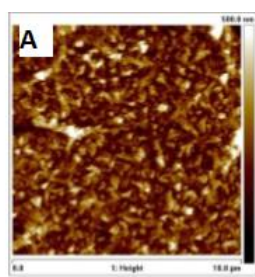
BW30  $68,3 \pm 12,5$  nm. Rezultati se dosta razlikuju vjerojatno zbog razlike u pripremi membrana. Autori su koristili močenje u MilliQ vodi i sušenje.

Povećanje hrapavosti površine membrane povećava ukupnu površinu na kojoj se tvari iz otopine mogu zadržati. Drugim riječima, može doći do nepovratnog onečišćenja membrane s porastom hrapavosti površine. Utvrđeno je da hrapavost membranske površine značajno smanjuje elektrostatski otpor između koloida i površine membrane te koloidi doživljavaju veću snagu prijanjanja. Primijećeno je da su manja onečišćenja za glatke hidrofilne membrane u odnosu na hidrofobne hrapavije membrane. Korištenjem AFM tehnike pokazalo se da se čestice prvenstveno nakupljaju u „udubinama“ hrapavijih membrana i to je rezultiralo začepljenjem što uzrokuje teži protok permeata nego kod gladih membrana. To je i vidljivo iz tablice 3. gdje SW30HR kao najhrapavija membrana ima i najmanji protok. Prema tome, kad je hrapavost formirana na vrhu baze, tj. na površini aktivnog sloja membrane, propusnost sloja opada s povećanjem hrapavosti membranske površine [10].

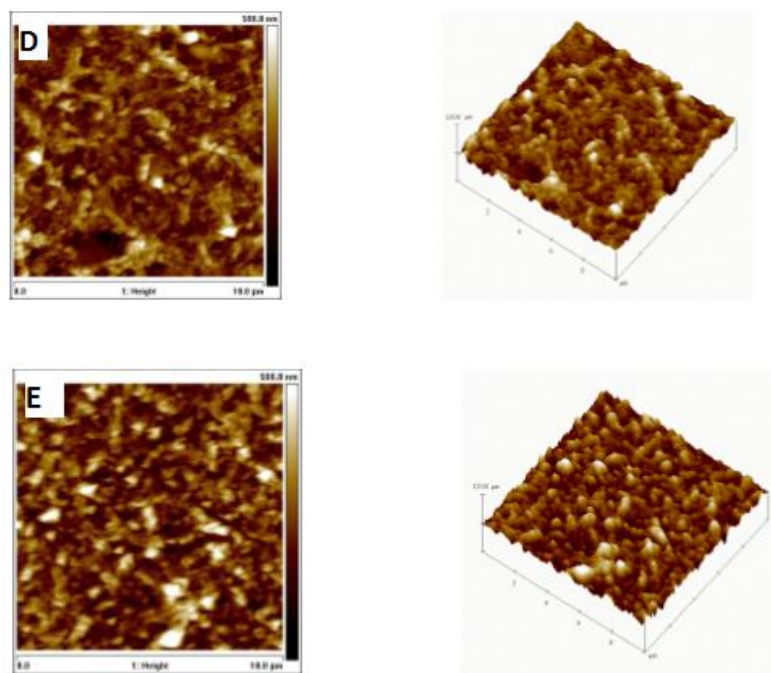




**Slika 5.** SEM fotografije tlačno obrađenih membrana: **A** – UTC-72 U, **B** – UTC-70 HA, **C** – BW30, **D** – XLE, **E** – SW30HR







**Slika 6.** AFM fotografije tlačno obrađenih membrana: **A** – UTC-72 U, **B** – UTC-70 HA, **C** – BW30, **D** – XLE, **E** – SW30HR

**Tablica 4.** Parametri hrapavosti površine za UTC-72 U, UTC-70 HA, BW30, XLE, SW30HR

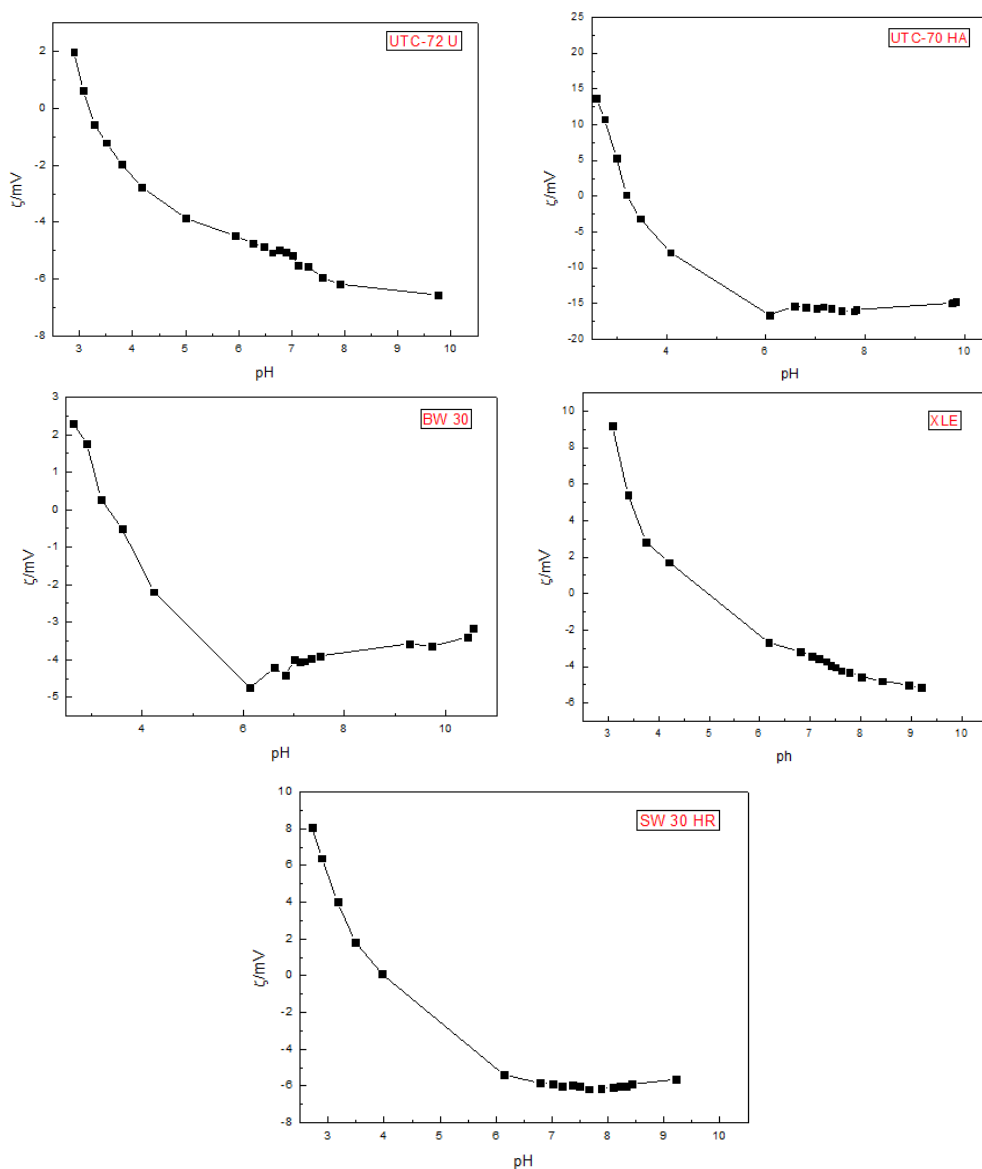
Membrana	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)
UTC-72 U	$54,4 \pm 2,1$	$69,8 \pm 2,4$
UTC-70 HA	$45,5 \pm 1,3$	$56,8 \pm 1,9$
BW30	$38,0 \pm 2,8$	$49,0 \pm 4,2$
XLE	$49,0 \pm 4,8$	$63,6 \pm 6,5$
SW30HR	$65,4 \pm 4,2$	$83,2 \pm 5,5$

#### 4.1.3. Karakterizacija naboja membranske površine

Zeta potencijal odražava površinska nabojna svojstva RO membrana. Zapravo ona uglavnom ovise o naravi površinski aktivnih slojeva i permeata. Na temelju rezultata mjerenja prikazanih na slici 7. može se primijetiti da zeta potencijal pada s porastom pH vrijednosti. Pri jako kiselim uvjetima (maksimalno, ovisno o membrani, do  $\text{pH} = 3,5$ ) membrane su blago pozitivno nabijene dok povećanjem pH membrane postaju negativno nabijene. Najnegativniji



naboj ( $\text{pH} = 10$ ) dobiven je za UTC-70 HA membranu (oko  $-15 \text{ mV}$ ) dok ostale membrane imaju zeta potencijal oko  $-6 \text{ mV}$ . Tang i sur. (2009) [7] su u svom istraživanju provodili mjerenja pri  $\text{pH} 9$  te su dobili vrlo negativan naboj na XLE membrani ( $-27,8 \text{ mV}$ ) što su pripisali prisutnošću velikog broja slobodnih karboksilnih skupina. Nasuprot tome, SW30HR ( $-1,7 \text{ mV}$ ) i BW30 ( $-10,1 \text{ mV}$ ) su mnogo manje negativno nabijene te su vrijednosti bliže dobivenima u ovom istraživanju.



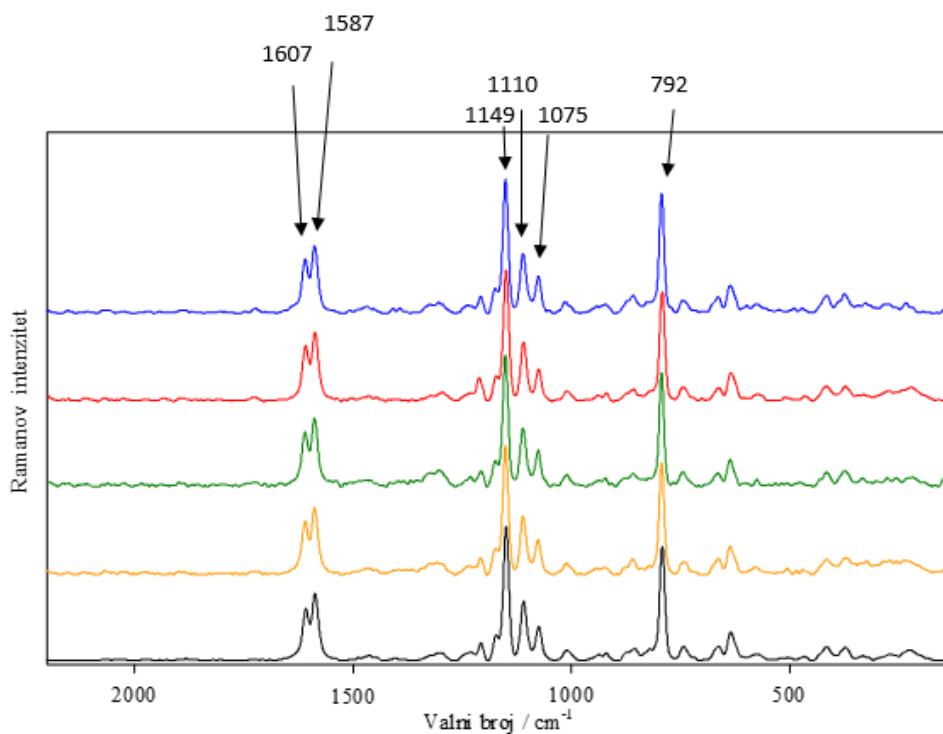
**Slika 7.** Zeta potencijal za tlačno obrađene membrane UTC-72 U, UTC-70 HA, BW30, XLE, SW30HR

Vrijednost zeta potencijala pri pH 3 je najmanja kod UTC-72 U membrane (2 mV), dok je najveća vrijednost kod UTC-70 HA membrane (15 mV). To ukazuje da kod UTC-70 HA membrane gustoća površine pozitivnog naboja najviša zbog debelih hidrofilnih premaza. Drugim riječima, negativan naboj površine membrane pogoduje hidrofilnom karakteru membrane, što se i vidi kod XLE membrane, koja nema toliko negativan zeta potencijal te je ujedno i najmanje hidrofilna gledajući analizu kontaktnog kuta. Niski negativan naboj slabi međusobno odbojno djelovanje između površine membrane i molekule vode zbog elektronegativnog atoma kisika iz molekule vode. Membranske površine RO membrana često nose negativan naboj što uzrokuje povećano odbijanje otopljenih soli na površini i smanjuje adsorpciju negativno nabijenih mikroorganizama. Povećanjem pH povećava se i negativan naboj površine membrane što je i vidljivo kod mjerenja iz svih pet membrana. Utvrđeno je da kada je zeta potencijal pozitivan, elektrostatske interakcije su minimizirane u membrani te se pore smanjuju. Obrnuto, što je zeta potencijal negativniji, dolazi do pojačanih elektrostatskih interakcija u membrani te se pore povećavaju. Elektrostatički naboj membrana je osobito važan za razmatranje jer smanjuje onečišćenja. Kad površina membrane i čestica imaju sličan naboj, elektrostatički otpor sile između površine membrane i čestice sprječava taloženje tvari na membrani i time smanjuje onečišćenje [11]. Male razlike u naboju mogu biti pod kontrolom hrapavosti površine [12].

#### **4.1.4. Karakterizacija membranske strukture**

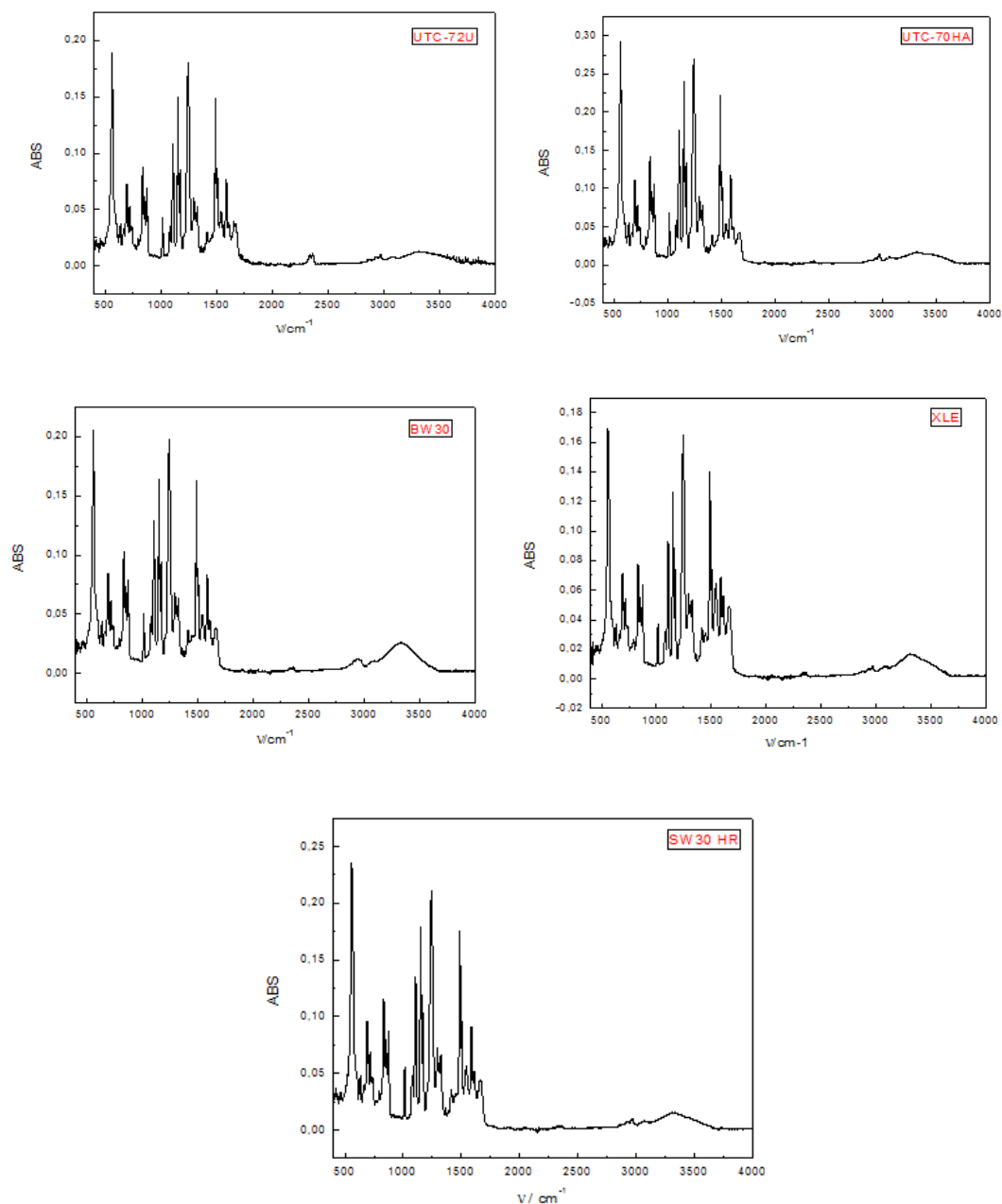
FTIR i Ramanova spektroskopija su vibracijske spektroskopske tehnike koje mogu okarakterizirati i ispitati površinu membrane. Važna prednost Ramanove spektroskopije u odnosu na FTIR je mogućnost rada s mokrim uzorcima (FTIR detektira molekulu vode pri oko  $3000\text{ cm}^{-1}$ ). Raman pruža informacije o funkcionalnim skupinama (-C-S-, -C-C-, -N=N-, -C=C-, -C-H) koje su vrlo važne u membranskoj tehnologiji. Raman je korišten da bi se ispitao kemijski sastav membrana koji može poslužiti u otkrivanju mehanizma prijenosa tvari u membrani [13]. Ramanov spektar membrana prikazan je na slici 8. Glavni vrhovi nalaze se na sljedećim valnim brojevima: 1607, 1587, 1149, 1110, 1075 i  $792\text{ cm}^{-1}$  za svih 5 membrana. Pik na  $1607\text{ cm}^{-1}$  povezan je s aromatskom amidnom skupinom [14]. Ovaj pik opisuje vibracije istezanja aromatskog prstena koji leži u ravnini zbog deformacijskih vibracija u N-H i C=C vezi [15]. Pik na  $1587\text{ cm}^{-1}$  opisuje vibraciju savijanja aromatskog prstena u ravnini. Pikovi na 1149, 1110 i  $1075\text{ cm}^{-1}$  povezani su s C-N vibracijom istezanja oba piperazinska prstena i amidne grupe. Pik na  $792\text{ cm}^{-1}$  je karakterističan za asimetrično C-N-C istezanje

tercijarnih amida. Rezultati sugeriraju da se Ramanovom spektroskopijom može okarakterizirati površina polimerne RO membrane. Kao što je prikazano na slici 8. svih 5 membrana sadrži iste pikove do te mjere da su izloženi 99 % -tnim preklapanjem jedan s drugim što pokazuje da su promatrani spektri prikaz samo poliamidne strukture membrana [16].



**Slika 8.** Ramanovi spektri tlačno obrađenih membrana **UTC-72 U**, **UTC-70 HA**, **BW30**, **XLE**, **SW30HR**

FTIR spektar membrana prikazan je na slici 9. Vidljivo su izraženi pikovi u području valnih brojeva između 800 i 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpce između 1500 i 1800  $\text{cm}^{-1}$  predstavljaju karbonilne skupine ( $-\text{C}=\text{O}$ ) [10]. Preciznije, vrpce na 1541, 1609 te 1663  $\text{cm}^{-1}$  dodijeljeni su aromatskim amidima. Pik na 1541  $\text{cm}^{-1}$  predstavlja  $-\text{C}=\text{N}$  vrpce istezanja, dok valni brojevi u rasponu od 1646 do 1746  $\text{cm}^{-1}$  opisuju konjugiranu vezu ( $\text{C}=\text{C}$ ) u cikličkom prstenu [17].

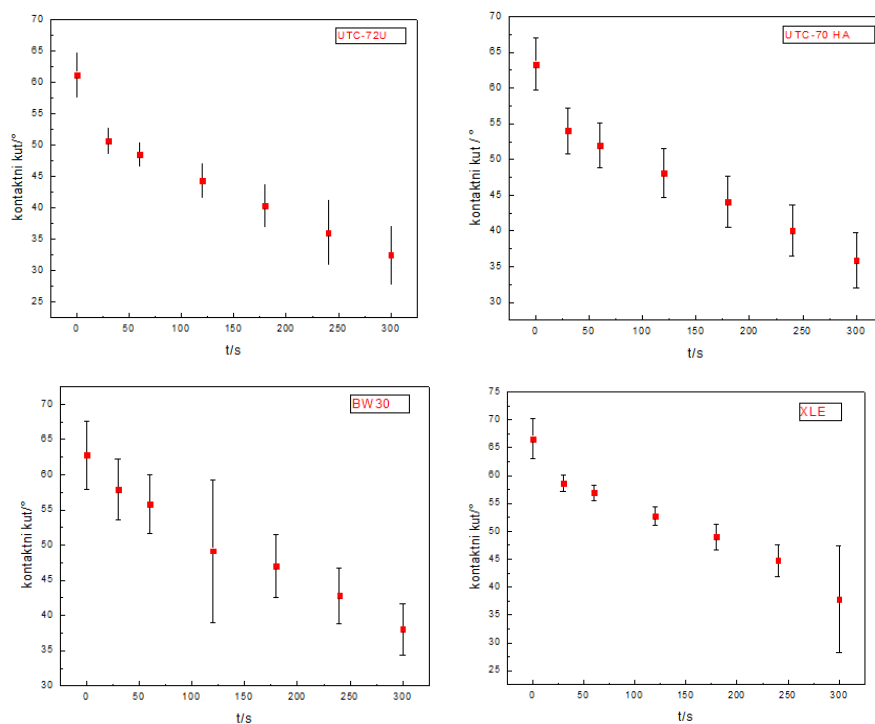


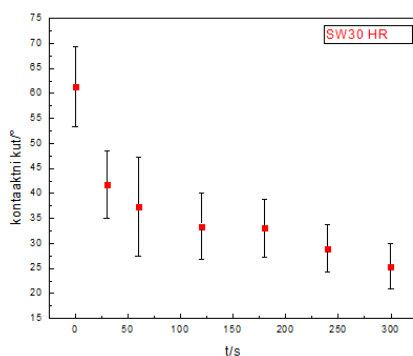
**Slika 9.** FTIR spektar tlačno obrađenih membrana UTC-72 U, UTC-70 HA, BW30, XLE, SW30HR

Kod membrana BW30 i XLE vidljiva je široka vrpca na  $3330\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na prisutnost hidroksilne skupine (-OH). Dakle, iz FTIR spektara vidljivi su karakteristični pikovi za aromatske poliamidne membrane.

#### 4.1.5. Karakterizacija hidrofobnosti membranske površine

Hidrofilna ili hidrofobna svojstva membranske površine temelje se na procjeni kontaktnog kuta formiranog između kapi vode i površine membrane. Na slici 10. prikazani su kontaktni kutovi, u ovisnosti o vremenu, za ispitivane membrane. Početni kontaktni kutovi za sve ispitivane membrane veći su od  $60^\circ$ . Dakle, može se reći da su hidrofilne prema Kimuri i sur. (2003) [18], Kallioinenu i sur. (2008) [4], Dolar i sur. (2009) [3] ili se mogu okarakterizirati kao relativno hidrofobne prema Akinu i sur. (2011) [5] i Simonu i sur. (2013) [6]. Također slika 10. prikazuje kontinuiran pad kontaktnog kuta s vremenom što se može pripisati primijenjenoj metodi. Baek i sur. (2012) [12] pokazali su da prilikom određivanja kontaktnog kuta metodom kapi tijekom vremena dolazi do opadanja vrijednosti kontaktnog kuta zbog adsorpcije vode uz samu membransku površinu. Iz rezultata na slici 10. vidljivo je da je najhidrofilnija SW30HR membrana čija vrijednost početnog kontaktnog kuta iznosi  $60^\circ$ . UTC-72 U membrana ju odmah slijedi. Najmanje hidrofilan karakter ima XLE membrana čiji početni kontaktni kut iznosi  $67^\circ$ . Najslabiji hidrofilni karakter su pokazale UTC-70 HA i BW30 membrane s obzirom da se početni kontaktni kut proteže u iznosu od  $63^\circ$ - $64^\circ$ .





**Slika 10.** Vrijednosti kontaktnog kuta tlačno obrađenih membrana UTC-72 U, UTC-70 HA, BW30, XLE, SW30HR

Tang i sur. (2009) [7] u svojim istraživanjima radili su usporedbe obloženih i neobloženih poliamidnih RO membrana. Rezultati su pokazali da su obložene membrane SW30HR ( $30,9 \pm 3,6^\circ$ ) i BW30 ( $25,9 \pm 4,7^\circ$ ) imale značajno niže kontaktne kutove od neobloženih, XLE ( $46,4 \pm 3,3^\circ$ ) što su pripisali hidrofilnoj prirodi premaznog sloja.

Membrane s hidrofilnim površinama su manje osjetljive na onečišćenja organskim tvarima i mikroorganizmima zbog smanjene interakcije između kapi i površine membrane. Membrane s hidrofilnim slojem imaju visoku površinsku napetost, a mogu tvoriti vodikove veze s okolnim molekulama vode. Povećanje hidrofilnosti membranske površine često je ključni cilj radi smanjenja onečišćenja membrane koloidima i drugim česticama, što se može potvrditi AFM i SEM analizom. Također, utvrđeno je da hidrofilnost može pogodovati povećanju protoka permeata RO membrana zbog povećane interakcije između površine membrane i molekula vode preko vodikovih veza ili elektrostatskog privlačenja [10]. Valja napomenuti da je kontaktni kut na membranama usko povezan s površinskim značajkama, uključujući funkcionalne skupine, zeta potencijal i površinsku hrapavost. Dokazano je da povećanje gustoće hidrofilne površinske skupine kao što su amidna ( $-\text{NH}_2$ ) i hidroksilna skupina ( $-\text{OH}$ ), povoljno za poboljšanje membranske hidrofilnosti. Visoki zeta potencijali i grube površine RO membrane su povoljni za smanjenje njihovih kontaktnih kutova. Općenito, što je membranska površina hrapavija to RO membrana ima manji kontaktni kut što je i vidljivo kod SW30HR membrane kod koje su SEM i AFM analize dokazale najveću hrapavost te imaju najveći prosjek i kvadrat hrapavosti, dok je početni kontaktni kut najmanji. To može biti jer hrapava membranska površina povećava slobodnu energiju, a veća slobodna energija je povoljna za smanjenje kontaktnog kuta [10].

#### 4.1.6. Karakterizacija membrana nakon ispitivanja anorganskim solima

Membrane su ispitane anorganskim solima (NaCl i  $\text{CaCl}_2$ ) te su rezultati zadržavanja soli i pripadajući protoci prikazani u tablici 5. Dobiveni faktori zadržavanja ispitivanih soli tipični su za RO membrane, tj. u većini slučajeva veći su od 95%. Jedino je za BW30 i XLE membranu dobiven faktor zadržavanja NaCl u iznosu od 93,24% odnosno 90,75%. Tang i sur. (2009) [7] dobili su faktor zadržavanja za NaCl u iznosu od 96,5% za XLE i 97,9% za BW30.

Faktor zadržavanja za NaCl je najveći kod UTC-72 U membrane, a najmanji za XLE, dok kod  $\text{CaCl}_2$  najveći faktor zadržavanja ima UTC-70 HA, a najmanji BW30. Prema rezultatima Toray membrane imaju manje veličine pore od Dow-Filmtec membrana. Drugim riječima, vidljivo je puno veće zadržavanje za obje soli kod Toray membrana.

**Tablica 5.** Faktori zadržavanja i protoci anorganskih soli za RO membrane

MEMBRANA					
Anorganska sol	UTC-72 U	UTC-70 HA	BW30	XLE	SW30HR
NaCl					
$J \text{ (L/m}^2\text{h)}$	45,37	102,87	57,87	119,69	14,34
$R_f \text{ (%)}$	98,8	98,51	93,24	90,75	97,9
$\text{CaCl}_2$					
$J \text{ (L/m}^2\text{h)}$	47,65	103,01	55,1	121,06	14,97
$R_f \text{ (%)}$	97,18	98,73	95,53	97,22	98,58

Razlike između zadržavanja NaCl-a i  $\text{CaCl}_2$  su male što ukazuje na sličnosti u površinski aktivnom sloju ispitivanih membrana, ali je vidljivo povećano zadržavanje kod  $\text{CaCl}_2$  soli u odnosu na NaCl. Visoke vrijednosti zadržavanja  $\text{CaCl}_2$  su posljedice odbojnog djelovanja električnog naboja dvovalentnog iona [9]. Kloridnih iona više je na strani  $\text{CaCl}_2$  te membrane nisu jako negativno nabijene, zeta potencijal pri pH 6 za XLE membranu iznosi -3,1 mV dok za SW30HR membranu iznosi -5,8 mV i time je zadržavanje jače. Protok permeata najveći je kod XLE membrane jer ima najveće pore, što je i vidljivo iz faktora zadržavanja, dok je kod SW30HR membrana vrlo nizak s obzirom na ostale membrane. S obzirom da SW30HR membrana ima najmanje pore, očekuje se da ima i najmanji protok vode što je i dokazano od strane proizvođača te i iz tablice 3.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivala se karakterizacija polimernih RO membrana, kao i njihova struktura i površinska svojstva. Iz provedenih ispitivanja se može zaključiti sljedeće:

1. Hrapavost površine SW30HR membrane je najveća, dok je kod BW30 membrane najmanja.
2. Mjerenjem zeta potencijala vidljiv je amfoteran karakter membrana. Sve membrane pokazuju da kako pH raste, tako i raste negativan naboj, tj. zeta potencijal. Najmanje negativan naboj je kod XLE membrane.
3. Sve ispitivane membrane pokazuju hidrofilan karakter i kontaktni kut pada s vremenom. Najhidrofilnija membrana je SW30HR, dok je najmanje hidrofilna XLE membrana.
4. Ramanovom spektroskopijom dokazani su karakteristični pikovi za RO membrane koji predstavljaju tipične funkcionalne skupine.
5. Svih pet membrana imaju slične faktore zadržavanja anorganskih soli. Faktor zadržavanja je malo veći kod  $\text{CaCl}_2$  radi viška kloridnih iona što potvrđuje da se radi o RO membranama.



## 6. POPIS SIMBOLA

$c$  – molarna koncentracija (mol/L)

$c_f$  – koncentracija tvari u pojnoj smjesi (mg/L)

$c_p$  – koncentracija tvari u permeatu (mg/L)

$J$  – protok permeata (L/m<sup>2</sup> h)

$p$  – tlak (bar)

$\tau$  – temperatura (°C)

$t$  – vrijeme (s)

pH – negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

$R_f$  - koeficijent zadržavanja (%)

$R_a$  – prosjek hrapavosti, eng. *roughness average* (nm)

$R_q$  – kvadrat hrapavosti, eng. *root mean squared* (nm)

$A$  – površina (cm<sup>2</sup>)

$\Delta$  – delta (razlika)

$\zeta$  – zeta potencijal (mV)

$\nu$  – valna duljina (cm<sup>-1</sup>)

$\gamma_{SG}$  - međufazna energija između membrane i zraka,

$\gamma_{SL}$  - međufazna energija između kapljice vode i membrane,

$\gamma_{LG}$  - međufazna energija između kapljice vode i zraka i

$\theta_C$  - ravnotežni kontaktni kut.

$I_p$  – strujni protok (mA)

$\eta$  – dinamička viskoznost otopine elektrolita (Pa s)

$L$  - kapilarna dužina (m),

$\varepsilon$  - dielektrična konstanta,

$\varepsilon_0$  - permeabilnost vakuma (8,853\*10<sup>-12</sup> F/m),

$Q$  - presjek kapilara (m<sup>2</sup>)

## 7. LITERATURA

- [1] Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1997.
- [2] Beier, S.P. Pressure Driven Membrane Processes, 2007.
- [3] Dolar, D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2009., str. 3-22.
- [4] Li, N.N., Fane, A.G., Ho, W.S.W., Matsuura, T., Advanced Membrane Technology and Applications, Wiley, New Jersey, 2008.
- [5] Akin, O., Temelli, F., Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM, Desalination **278** (2011) 387-396.
- [6] Simon, A., McDonald, J.A., Khan, S.J., Price, W.E., Nghiem, L.D., Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration membranes and their rejection of trace organic chemicals, J. Membr. Sci. **447** (2013) 153-162.
- [7] Tang, C.Y., Kwon, Y-N., Leckie, J.O., Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes, Desalination **242** (2009) 168-182.
- [8] Hurwitz, G., Guillen, G.R., Hoek, E.M.V., Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements, J. Membr. Sci. **349** (2010) 349-357.
- [9] Košutić, K., Dolar, D., Kunst, B., On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes active layer, J. Membr. Sci. **282** (2006) 109-114.
- [10] Lalia, B.S., Kochkodan, V., Hashaikh, R., Hilal, N., A review on membrane fabrication structure, properties and performance relationship, Desalination **326** (2013) 77-95.
- [11] Simon, A., Nghiem, L.D., Le-Clech, P., Khan, S.J., Drewes, J.E., Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds by NF/RO filtration processes, J. Membr. Sci. **340** (2009) 16-25.
- [12] Li, Q., Pan, X., Qu, Z., Zhao, X., Jin, Y., Dai, H., Yang, B., Wang, X., Understanding the dependence of contact angle of commercially RO membranes on external conditions and surface features, Desalination **309** (2013) 38-45.
- [13] Khulbe, K.C., Gagne, S., Mohammadi, A.T., Matsuura, T., Lamarche, A.M., Investigation of polymer morphology of integral-asymmetric membranes by ESR and Raman

spectroscopy and its comparison with homogeneous films, *J. Membr., Sci.* **98** (1995) 1917-1935.

[14] Lamsal, R., Harroun, S.G., Brosseau, C.L., Gagon, G.A., Use of surface enhanced Raman spectroscopy for studying fouling on nanofiltration membrane, *Sep. Purif. Technol.* **96** (2012) 7-11.

[15] Ge, J.J., Xue, G., Li, F., McCreight, K.W., Wang, S.Y., Harris, F.W., Cheng, S.Z., Zhuang, X., Hong, S.C., Shen, Y.R., Surface studies of polyamide thin films via surface-enhanced Raman scattering and second harmonic generation, *Macromol. Rapid Communic.* **19** (1998) 619-623

[16] Socrates, G., *Infrared characteristic Group Frequencies*, Wiley-Interscience, 1994.

[17] Khulbe, K.C., Matsuura, T., Characterization of synthetic membranes by Raman spectroscopy, electron spin resonance, and atomic force microscopy; a review, *Polymer* **41** (2000) 1917-1935.

[18] Kimura, K., Amy, G., Drewes, J., Watanabe, Y., Adsorption of hydrophobic compound onto RO/NF membranes: an artifact leading to overestimation of rejection, *J. Membr., Sci.* **221** (2003) 89-101.

[19] Baek, Y., Kang, J., Theato, P., Yoon, J., Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angle via sessile drop and captive bubble method: A comparative study, *Desalination* **303** (2012) 23-28.

## **7. ŽIVOTOPIS**

Rođena sam 7. rujna, 1992. u Zagrebu, gdje sam započela osnovnoškolsko obrazovanje u OŠ „Malešnica“. Srednjoškolsko obrazovanje završila sam 2011. godine u Gimnaziji Lucijana Vranjanina. Od 2011. godine pohađam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Bila sam demonstrator na kolegiju Opća i anorganska kemije 2014-2015. Stručnu praksu sam odradila u Centru za forenzička ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“, Zagreb.